

### 先端的分析技術による環日本海域の環境解析

#### 1 はじめに

環日本海域は、急速な経済発展に伴い大気・海洋汚染物質の排出が進む北東アジア地域、および、アジア大陸内陸部に広がる世界有数の砂漠地帯の風下にあたり、PM<sub>2.5</sub>や黄砂といった人為起源、自然起源エアロゾルの相互作用をもたらす環境への影響は、地域的な特徴はもとより全球規模の気候変動まで極めて複雑かつ幅広いスケールに及ぶと考えられる。

金沢大学環日本海域環境研究センター（以後、環日センター）では、越境汚染のシグナルをいち早く検出することが可能な地の利を活かし、国内外の研究機関との連携推進と観測ネットワークの構築を目指した「越境汚染に伴う環境変動に関する国際共同研究拠点」として文部科学省の共同利用・共同研究拠点に2016年度に認定され、拠点形成を進めている。本稿では、多環芳香族炭化水素類（Polycyclic aromatic hydrocarbons : PAHs）や極低濃度環境放射能に関する先端分析技術開発とこれらの分析手法を活用して取り組んでいる環日本海域の大気及び海洋環境に関する最近の研究成果を紹介する。

#### 2 PAHs とその代謝生成物の高感度分析

PAHs は、主として化石燃料やバイオマスの不完全燃焼、および、原油を起源にもち、発癌性と変異原性を示すことが知られている。調査対象となる代表的なPAHsを図1に示した。環日センターでは、大気中の微量なPAHsの測定のため、高速液体クロマトグラフィー（HPLC）-蛍光検出法を開発するとともに、ヒトへの曝露・生体影響を評価するために極微量なニトロPAHs（NPAHs）を検出可能な超高感度HPLC-化学発光検出法<sup>1)</sup>、水酸化体PAHsの高感度分析法を開発した<sup>2)</sup>。また、発生源別の排出特徴を調べたところ、燃焼温度（薪ストーブ：約700℃；石炭ボイラー：約1100℃；ディーゼルエンジン：約2700℃）によるPAHsのモノニトロ化率が異なることを見だし（図2）、さらにディーゼル車排ガスのマーカーである1-ニトロピレンと母核のピレン濃度比を用いて都市大気中PAHs、NPAHsの主要発生源を推定する新しい解析方法を開発し、東アジア地域に位置する日中韓露の都市の大気中PAHs、NPAHsの主要発生源を明らかにした<sup>3)</sup>。

環日センターでは、2006年に東アジアからの微弱な越境汚染シグナルを様々な観測項目について分析・解析

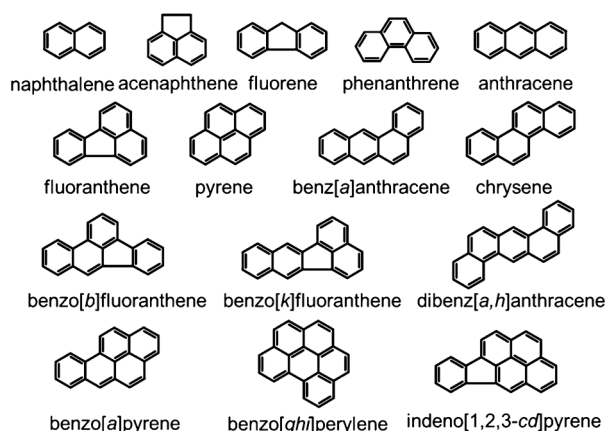


図1 分析対象 PAHs の構造式

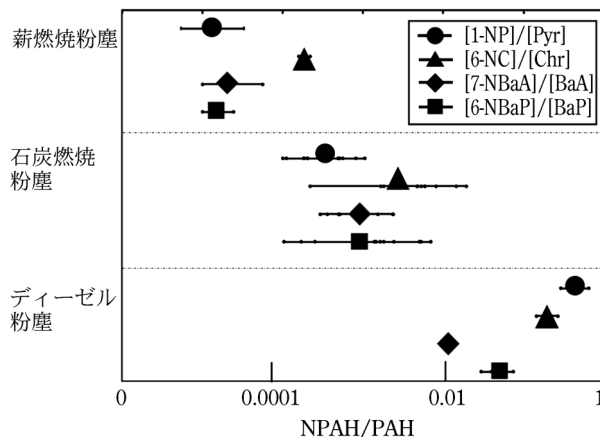


図2 薪燃烧粉塵、石炭燃烧粉塵、および、ディーゼル粉塵中 PAH に対する NPAH 濃度比

1-NP：1-ニトロピレン；Pyr：ピレン；  
6-NC：6-ニトロクリセン；Chr：クリセン；  
6-NBaP：6-ニトロベンゾ [a] ピレン；BaP：ベンゾ [a] ピレン；  
7-NBaA：7-ニトロベンゾ [a] アントラセン；BaA：ベンゾ [a] アントラセン

する大気観測スーパーサイトを珠洲市に整備するとともに、2004年から輪島市で大気エアロゾルのPAHs測定を開始、2016年の共同利用共同研究拠点認定前後でOC、PM<sub>2.5</sub>等の連続観測機器を整備した。輪島測定局での観測では、冬季に中国東北部の石炭燃焼由来のPAHsが日本に移動していることを初めて明らかにした<sup>4)</sup>。また、大気エアロゾル中のPAHsは2004年から2008年までは増加し、2010年以降は減少し、現在では同じ年平均値で推移している<sup>5)</sup>。

また、HPLC高感度分析法を用いた海洋環境の越境汚染研究も展開している。2008年の日本海表層海水中

のPAHs濃度は、北東域に比べて南東域の方が高く、東シナ海からの供給が考えられる<sup>6)</sup>。また、2008年から2014年の観測の結果、日本海と対馬海峡表層海水のPAHs濃度は低下し、日本海へ流入するPAHsフラックスの減少が確認された<sup>7)</sup>。

### 3 極低レベル環境放射能計測

尾小屋地下測定室（石川県小松市）は、高効率かつ極低バックグラウンド仕様のゲルマニウム半導体検出器18台を備えた世界トップクラスの微弱放射能測定ができる研究施設である。宇宙線や岩石など周辺環境からの放射線の影響を防ぐため、旧尾小屋鉱山廃坑トンネル中央部にゲルマニウム半導体検出器が設置されている。金沢城の建物解体時に廃棄された約200年前の古い鉛瓦を検出部の遮蔽材として再利用することで、地上環境の1/100のバックグラウンドを達成し、地下1000mより深い測定室と同様な放射能計測が可能である<sup>8)</sup>。

ラジウム同位体 ( $^{226}\text{Ra}$ ; 半減期 1600年,  $^{228}\text{Ra}$ ; 半減期 5.75年) は海水中では溶存性であり、主な供給源は沿岸堆積物や浅層大陸棚である。そのため、東シナ海沿岸域の海水では  $^{228}\text{Ra}$  の短い半減期が反映して  $^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$  放射能比が高い (~4) 大陸棚浅層海水と赤道域から移動する黒潮海水 ( $^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra} < 0.03$ ) が共存し、対馬海流により東シナ海から日本海へ流入している。8月から9月にかけて日本海表層海水の  $^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$  放射能比が高くなることから、大陸棚浅層海水の流入割合が増加することを明らかにした<sup>9)</sup> (図3)。また、2011年3月の東京電力福島第一原子力発電所事故により放出された放射性セシウム同位体 ( $^{134}\text{Cs}$ ,  $^{137}\text{Cs}$ ) を極低バックグラウンド  $\gamma$  線測定法により測定した結果、2011年度には大気降下物の影響により  $^{134}\text{Cs}$  を検出したが、2012年には対馬海流により移動したため、検出されなかった。しかし、2013年以降は再び検出され、太平洋から日本海への定常的な流入が明らかになった<sup>10)</sup>。

環日センターでは、環日本海域での大気・海洋・陸域での観測を継続し、先端的な分析手法を活用して、社会活動の変化、地球温暖化影響の微弱なシグナルを検出・解析し、越境汚染に及ぼす影響を評価していく。

### 文 献

- 1) K. Hayakawa, R. Kitamura, M. Butoh, N. Imaizumi, M. Miyazaki : *Anal. Sci.*, **7**, 573 (1991).
- 2) T. Kameda, T. Goto, A. Toriba, N. Tang, K. Hayakawa : *J.*

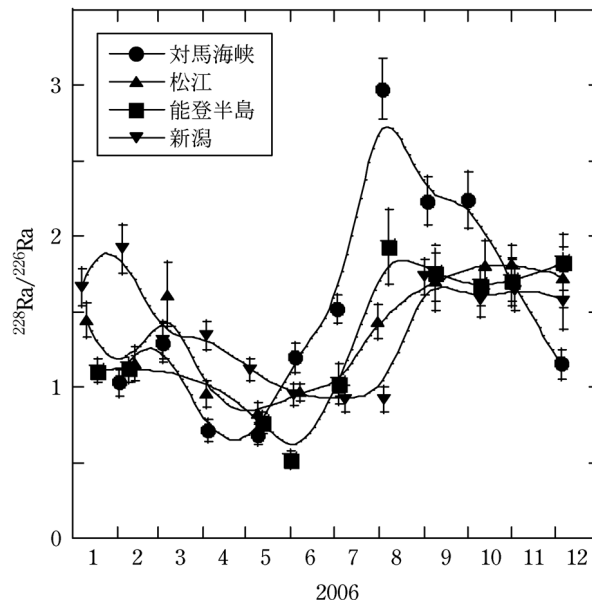


図3 日本海沿岸表層海水の  $^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$  放射能比の季節変動  
Inoue ら<sup>9)</sup> の図を改訂

*Chromatogr. A*, **1216**, 6758 (2009).

- 3) N. Tang, M. Hakamata, K. Sato, Y. Okada, X.-Y. Yang, M. Tatematsu, A. Toriba, T. Kameda, K. Hayakawa : *Atmos. Environ.*, **120**, 144 (2015).
- 4) X.-Y. Yang, Y. Okada, N. Tang, S. Matsunaga, K. Tamura, T. Kameda, A. Toriba, K. Hayakawa : *Atmos. Environ.*, **41**, 2710 (2007).
- 5) N. Tang, T. Hattori, R. Taga, K. Igarashi, X. Yang, K. Tamura, H. Kakimoto, V. F. Mishukov, A. Toriba, R. Kizu, K. Hayakawa : *Atmos. Environ.*, **39**, 5817 (2005).
- 6) K. Hayakawa, F. Makino, M. Yasuma, S. Yoshida, Y. Chondo, A. Toriba, T. Kameda, N. Tang, M. Kumagai, H. Nakase, C. Linoshita, T. Kawanishi, Z. Zhou, W. Qing, V. Mishukov, P. Tishchenko, V. B. Lobanov, T. Chizhova, Y. Koudryashova : *Chem. Pharm. Bull.*, **64**, 625 (2016).
- 7) E. G. Nagato, F. Makino, H. Nakase, S. Yoshida, K. Hayakawa : *Mar. Poll. Bull.*, **138**, 333 (2019).
- 8) Y. Hamajima, K. Komura: "Low-level Measurement of Radionuclides and its Application to Earth and Environmental Sciences", Edited by M. Yamamoto, S. Nagao, Y. Hamajima, M. Inoue, K. Komura, p.1 (2010), (Kanazawa Univ.).
- 9) M. Inoue, K. Tanaka, H. Kofuji, Y. Nakano, M. Yamamoto : *Mar. Chem.*, **107**, 559 (2007).
- 10) M. Inoue, Y. Shirotani, S. Yamashita, H. Takata, Kofuji, H., D. Ambe, N. Honda, Y. Yagi, S. Nagao : *J. Environ. Radioact.*, **182**, 142 (2018).

〔金沢大学環日本海域環境研究センター〕  
長尾誠也, 唐 寧